

*Химия*

УДК 668.395.6 (088.8) \*

С. К. ГРИГОРЯН, М. Л. ЕРИЦЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, К. М. ЕРИЦЯН

## ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ НИЗКО-ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

С целью получения клеев на основе эпоксидных смол, используемых в различных отраслях промышленности, в частности для склеивания металлических материалов и пластмасс, исследованы сложные системы, состоящие из эпоксидных смол, аминоккомплексов металлов и гидропероксидов. В качестве отвердителей использованы соли металлов, гидропероксид кумола и аминоспирты. Приведен предполагаемый механизм изучаемого процесса, составы и физико-химические данные синтезированных клеев.

Кинетические исследования систем аминоспирты–ионы металлов (II)–гидропероксиды в водных растворах привели к выводу, что комплексы ионов металлов (Co(II), Cu(II), Ni(II) и др.) с аминоспиртами (триэтаноламин, диэтаноламин и др.) в водной среде вызывают каталитический распад алифатических и ароматических гидропероксидов кумола и третбутила параллельно с непосредственной реакцией между аминоспиртом и гидропероксидом. При этом в реакционной системе образуются различные промежуточные и стабильные продукты, проявляющие адгезивные свойства также, как и исходные компоненты [1]. Ранее нами были рассмотрены [2, 3] возможности использования вышеуказанных каталитических систем для отверждения клеевых композиций на основе эпоксидных смол, модифицированных полимеризационноспособными каучуками. Имея ввиду эти данные, особенно каталитические свойства аминоспиртовых комплексов ионов металлов (II), мы использовали указанные системы в качестве отвердителей для синтеза клеев различного состава и получили приемлемые результаты.

Исследованиями установлено, что использованные нами каталитические системы, по сравнению с известными аналогами [4–6], при относительно невысоких температурах значительно ускоряют процесс отверждения эпоксидных смол и клеев на их основе и дают довольно хорошие результаты прочности на сдвиг склеенных субстратов из стали СТ-3 (см. табл.). На наш взгляд, ускоряющими агентами отверждения эпоксидных систем являются не только комплексы металлов Cu(II), Ni(II), Mn(II) с аминоспиртами, но и соли или алкоголяты этих металлов, а также гидропероксиды и некоторые продукты, образующиеся в процессе реакций. В других работах [7,8] также описыва-

лась роль каталитической активности ацетатов металлов переменной валентности в процессе ускорения отверждения клеев на основе эпоксидных смол.

Составы клеев и их прочностные показатели

Компоненты клеев	Содержание клеевых композиций, мас. %									
	ГИПК-217	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Эпоксидная смола										
ЭД-20	26,5	64,0	65,0	65,0	29,5	—	63,0	41,7	—	63,2
ЭД-16	—	—	—	—	—	86,2	—	—	63,7	—
Бутадиенакрилонитрильный каучук										
СКН-26-1	45,0	12,8	15,0	15,0	45	—	12,8	—	12,8	12,8
СКН-18	—	—	—	—	—	4,3	—	22,3	—	—
Наполнитель										
каолин	—	16,2	18,0	18,0	—	—	15,9	—	15,9	15,9
аэросил	1,5	—	—	—	1,5	6,4	—	—	—	—
асбест	—	—	—	—	—	—	—	27,9	—	—
Ариленхинон	27,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отвердитель										
1.Металлорганическое соединение:										
ацетат кобальта $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	7,0	—	—	21,0	—	6,4	—	—	—
ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	—	—	—	—	2,6	—	—	—	—
ацетилацетат меди $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	—	—	—	—	—	—	—	6,7	—	—
ацетилацетат кобальта $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,4
ацетилацетат марганца $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	6,4	—
2.Органический гидропероксид:										
кумола	—	—	1,0	—	—	—	0,6	0,7	—	1,0
бензойной кислоты	—	—	—	1,0	1,0	—	—	—	0,6	—
3.Аминоспирт:										
триэтанолламин	—	—	1,0	—	—	0,6	0,6	—	0,6	—
диэтанолламин	—	—	—	1,0	2,0	—	0,7	0,7	—	0,7
Прочность клевого шва на сдвиг, МПа										
время отверждения $t_{\text{мин}}$ при температуре $70^\circ\text{C}$	0,15	0,35	0,09	0,06	0,30	7,0	9,5	6,0	8,0	9,0
время отверждения $20_{\text{мин}}$ при температуре $170^\circ\text{C}$	9,0	9,5	8,0	7,0	9,5	17,5	19,0	17,0	19,0	20,0

Мы преследовали цель – снизить температуру и сократить время отверждения клея. Для достижения этого был разработан клей, включающий следующие компоненты (в мас. %): эпоксидную диеновую смолу (41,7–86,2), бутадиенакрилонитрильный каучук (4,3–22,3), наполнитель (6,4–27,9) и отвердитель; в качестве отвердителя использовали смесь аминного комплекса катиона металла (2,6–6,7), органического гидропероксида (0,1–0,7) и аминок спирта (0,2–0,7).

Для получения клея к предварительно подогретой до 40°C эпоксидной смоле при перемешивании добавляли расчетное количество каучука и наполнителя. После гомогенизации среды добавляли заранее приготовленную смесь комплекса ионов металлов с аминоспиртами. При указанной температуре еще 1,5–2 часа продолжали перемешивание, после чего температуру снижали до 20°C и добавляли расчетное количество гидропероксида.

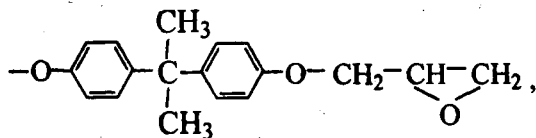
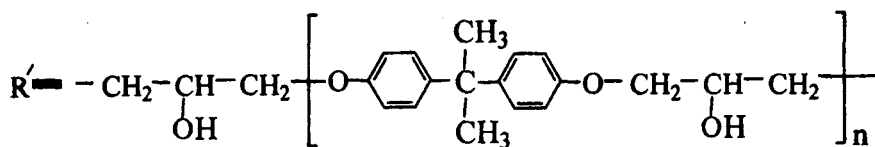
При использовании в качестве отвердителей каталитических систем в виде металлических комплексов в сочетании с гидропероксидом кумола и триэтаноломином получается одноупаковочный клей на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 (модифицированный аналог клея ГИПК-217) с жизнеспособностью не менее 3-х месяцев. Экспериментально установлено, что в присутствии металлорганических комплексов триэтаноламина и гидропероксида в составе модифицированных клеев резко сокращается (~ в 10 раз) время их отверждения при тех же температурах по сравнению с двухупаковочным клеем ГИПК-217. При этом физико-химические показатели испробованных нами модификаций не уступают клею, описанному в [3], а в некоторых композициях даже его превосходят. В таблице приведены составы клеев и их прочностные показатели, которые можно сравнить с известными ранее [6].

В качестве субстрата для исследования показателей клея нами была использована сталь марки СТ-3. Как видно из данных таблицы, использование в качестве отвердителя систем комплекса ионов металлов, гидропероксида органических соединений и аминоспирта при отверждении клеев на основе эпоксидных смол и бутадиенакрилонитрильного каучука позволяет резко снизить температуру и время отверждения клея по сравнению с известными отвердителями. Из данных таблицы вытекает, что гидропероксиды с аминосоединениями, но без металлорганических соединений, также способны отвердить клеевую композицию с удовлетворительными результатами.

С учетом наших и некоторых литературных данных [9, 10] относительно комплексообразования при полимеризации предполагаемый механизм процесса нами представляется следующим образом. Активация эпоксидной группы ионами соответствующих металлов обусловлена образованием координационного соединения приведенного типа, в котором в результате ионной поляризации связи С–О облегчается раскрытие эпоксидной группы и присоединение к ней гидроксильной группы аминоспирта. Далее, механизм отверждения эпоксидной смолы в составе клея аминоспиртовыми комплексами металлов представим следующей схемой:



и.т.д., где  $R = H, -CH_2-CH_2-OH,$



$n = 3$  или  $4$  (для смолы ЭД-20).

Роль гидропероксида в использованной нами каталитической системе заключается в участии радикалов его распада при отверждении как оксирановых групп эпоксидной смолы, так и ненасыщенных групп нитрильного каучука, входящих в состав клеевой композиции.

Таким образом, вышеуказанная каталитическая система – эпоксидно-каучуковая клеевая композиция – отверждается как по миграционно-конденсационному, так и по свободнорадикальному механизму.

Следует отметить, что данная каталитическая система переходит в активную форму только при высоких температурах (не ниже  $70^\circ\text{C}$ ), и поэтому с ее использованием удастся разработать и синтезировать одноупаковочные клеи с жизнеспособностью не менее одного года при комнатной температуре.

Кафедра неорганической химии

Поступила 08.10.2004,  
после доработки – 16.03.2005

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян С.К. – Успехи химии, 1983, т. 52, вып. 6, с. 936.
2. Григорян С.К., Бейлерян Н.М., Геворкян А.В. и др. Полимерная композиция. А.с. СССР № 1070893, 1983 (в открытой печати не опублик.).
3. Григорян С.К., Бейлерян Н.М., Ерицян М.Л. Клей. А.с. СССР № 810750. БИ, 1981, № 9.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М., 1976, с. 104–106.
5. Мависакалян В.М., Ерицян М.Л., Абраамян Дж.Г. – Ученые записки ЕГУ, 1994, № 2, с. 82–85.
6. Ерицян Н.П., Григорян А.С., Петросян С.Е., Ерицян М.Л. Герметизирующая композиция. А.с. СССР № 1703672. БИ, 1991.
7. Пат. 5863970 США, МПК С08К 03/08. опуб. 26.01.99, РЖХ 19 Т168Н, 1999.
8. Пат. 5856383 США, МПК С08Л 63/00. опуб. 15.01.99, РЖХ 13 Т159П, 1999.
9. Перченко В.Н., Сыров Г.А., Каменева Г.Л., Намеркин Н.С. – ВМС Т(А), 1983, т. XXV, № 8, с. 1723.
10. Назарова З.Ф., Карпов О.Н., Баталь Л.Н., Паксер М.К. – Пластмассы, 1984, № 6, с. 42.

ՑԱՃՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՊՆԴԱՑՄԱՄԲ ՍՈՄՆՁԱՅԻՆ  
ԲԱՂԱԴՐԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ամփոփում

Տարբեր բնագավառներում (օրինակ մետաղական և պլաստմասսային նյութերի ստանձման համար) օգտագործվող էպօքսիդային խեժերի հիման վրա սոսինձներ ստանալու նպատակով ուսումնասիրվել են բարդ համակարգեր՝ բաղկացած էպօքսիդային խեժերից, մետաղների ամինակոմպլեքսներից և հիդրօպերօքսիդից: Ստացված սոսինձների պնդացման համար օգտագործվել են մետաղների աղեր, կումոլի հիդրօպերօքսիդ և ամինասպիրտներ:

Բերված են ուսումնասիրված համակարգերում սոսինձների ստացման պոլիմերացման պրոցեսների հավանական մեխանիզմը, նոր սինթեզված սոսինձների բաղադրություններն ու ֆիզիկաքիմիական հիմնական տվյալները:

S. K. GRIGORIAN, M. L. YERITSIAN, G. S. GRIGORIAN, K. M. YERITSIAN

INVESTIGATION AND SYNTHESIS OF GLUE COMPOSITES  
OBTAINED BY LOW TEMPERATURE CONDENSATION

Summary

For obtaining glues on the basis of epoxide gums, which are widely used in various fields (for example, for gluing metallic and plastic compounds) complex systems composed from epoxide gums, metal-aminocompounds and hydroperoxides and metall salts for condensation gums, cumene hydroperoxide and aminoalcohols have been investigated.

Probable mechanism of glue condensation polymerisation process, physical and chemical data of these glues are given.